

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-259227**

(43)Date of publication of application : **11.11.1987**

(51)Int.Cl.

G11B 5/704
B32B 15/08
B32B 27/36

(21)Application number : **61-102187**

(71)Applicant : **TEIJIN LTD**

(22)Date of filing : **06.05.1986**

(72)Inventor : **HASEGAWA KINJI**
HAMANO HISASHI
KATO HIDEO
MIURA RIKUO

(54) BASE FILM FOR MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a flat base film which has excellent running property and can form a thin metallic film to permit long-period recording by forming the prescribed thin film onto one face of a biaxially oriented polyester which satisfies prescribed characteristics and using the surface on which the thin film is not formed as a surface for forming the thin metallic film.

CONSTITUTION: The polyester film is biaxially oriented and is heat-treated to satisfy (a) $\geq 600\text{kg/mm}^2$ Young's modulus in the longitudinal direction, (b) $\leq 550\text{kg/mm}^2$ Young's modulus in the transverse direction, (c) 1W5% thermal shrinkage at 150°C in the transverse direction, (d) 0.001W0.003 center line average height of the surface, and (e) ≤ 0.2 piece/mm² number of projections having 0.27W0.54 μ height. The thin film which consists of the compsn. essentially consisting of a polyurethane, acrylic resin, low mol. wt. polyolefin wax and surface roughening particles having $\leq 0.15\mu$ average grain size, has 0.002W0.1 μ center line average height of the surface and has no mountain range-like ruggedness on the surface is formed on one face of the film and the other face is used as the surface for forming the thin metallic film.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-259227

⑬ Int.Cl.⁴

G 11 B 5/704
B 32 B 15/08
27/36

識別記号

104

庁内整理番号

7350-5D
2121-4F
6762-4F

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体用ベースフィルム

⑯ 特 願 昭61-102187

⑰ 出 願 昭61(1986)5月6日

⑱ 発 明 者 長 谷 川 欣 治 相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社プラスチック
研究所内

⑲ 発 明 者 浜 野 久 相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社プラスチック
研究所内

⑳ 発 明 者 加 藤 秀 雄 相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社プラスチック
研究所内

㉑ 発 明 者 三 浦 陸 男 相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社プラスチック
研究所内

㉒ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪市東区南本町1丁目11番地

㉓ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

明 願 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体用ベースフィルム

2. 特許請求の範囲

1. (A) 下記特性(イ)～(ロ)を満足する二軸配向ポリ
エステルフィルムの片面に、

(イ) 縦方向のヤング率 600 kg/cm^2 以上

(ロ) 横方向のヤング率 550 kg/cm^2 以下

(ハ) 横方向の150℃での熱収縮率
1～5%

(ニ) 表面の中心線平均粗さ(Ra)
 $0.001 \sim 0.003 \mu$

(ホ) 高さ0.1が0.27～0.54 μ の突起物の
数
0.2個/ cm^2 以下

(ヘ) ポリウレタン、アクリル樹脂、低分子量
ポリオレフィンワックス及び平均粒径が
0.15 μ 以下の粗面化物質を主成分とする
組成物よりなり、表面の中心線平均粗さ
Ra が0.002～0.01 μ でありかつ表面に

は山脈状の凹凸がない薄膜を形成し、該薄
膜を形成してないポリエステルフィルム表
面を金属薄膜形成面とする磁気記録媒体用
ベースフィルム。

2. 二軸配向ポリエステルフィルムが平均粒径
20～100 nm の酸化ケイ素を0.005～
0.1重量%含有する特許請求の範囲第1項記
載の磁気記録媒体用ベースフィルム。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は磁気記録媒体用ベースフィルムに関
し、更に詳しくは平組で走行性に優れ、長時間
記録の可能な金属薄膜磁気記録媒体用ポリエ
ステルベースフィルムに関する。

従来技術

近年、高密度磁気記録用媒体として、パイン
ダーを用いず、磁気記録層として強磁性金属薄
膜を真空蒸着やスパッタリングの如き真空沈着
法又はメッキ法によつて非磁性支持体上に形成
して、この強磁性金属を薄膜磁気記録材とした

特開昭62-259227(2)

ものが提案されている。例えばC₀の蒸着テープ(特開昭54-147010号公報)、C₀-Cr合金からなる垂直磁化膜(特開昭52-134706号公報)等が提案されている。このような蒸着、スパッタ又はイオンプレーティング等の薄膜形成手段によつて形成される金属薄膜は、厚みが3μm以上である従来の塗布型記録媒体と同等以上の性能が期待される。

ところで、静的特性である保磁力H_c、またはヒステリシスループの角形比^(a)のような磁気特性は、用いられる非磁性支持体の表面状態にあまり依存しないという考えによつたものとして米国特許3,787,327号明細書に開示されたような真空蒸着によるC₀-Crの多層構造の例が挙げられる。しかしながら、形成される金属薄膜は厚さが薄く、非磁性支持体の表面状態(表面凹凸)がそのまま磁性膜の凹凸として発現し、それが雑音の原因となることが欠点とされていた。このため、雑音の観点からは、非磁性支持体の表面状態が出来るだけ平滑であることが好まし

い。更に長時間記録化のとき、ヘッドの出力波形(以下エンベロープとする)の初期との差が著しく大きく、出力が低下し、長時間の記録が困難である等の欠点を有していた。

発明の目的

本発明は、平滑であり、走行性に優れた長時間記録が可能である金属薄膜を形成することが可能な金属薄膜磁気記録媒体用ポリエステルベースフィルムを提供することにある。

発明の構成・効果

本発明の目的は、本発明によれば、下記特性(イ)～(ロ)を満足する二軸配向ポリエステルフィルムの片面に、

- (イ) 縦方向のヤング率 600Kg/mm²以上
- (ロ) 横方向のヤング率 550Kg/mm²以下
- (ハ) 横方向の150℃での熱収縮率 1～5%
- (ニ) 表面の中心線平均粗さ(R_a) 0.001～0.003μ

い。

一方、フィルム巻取、巻出しといったハンドリングの観点からは、フィルム表面が平滑であると、フィルム-フィルム相互の滑り性が悪く、またブロッキング現象が発生して製品にはなり得ず、ベースフィルム表面が粗であることが要求される。

更に電磁変換特性という観点からは、非磁性支持体の表面が平滑であることが要求され、一方ハンドリング性の観点からは粗であることが要求される。

これら両者の二律背反する性質を同時に満足することがベースフィルムに求められている。

更に、金属薄膜磁気記録媒体としては、実際に使用される時の重大な問題は金属薄膜面の走行性である。従来の塗布型磁気記録媒体の場合には、磁性体粉末の有機バインダー中に滑剤を入れて磁性面の走行性を向上させることができるが、金属薄膜磁気記録媒体の場合の走行性を安定して保つのは非常に困難であり、特に、高

(附) 高さ(h)が0.27～0.54μmの突起の数

0.2個/mm²以下

ポリウレタン、アクリル樹脂、低分子量ポリオレフィンワックス及び平均粒径が0.15μm以下の粗面化物質を主成分とする組成物からなり、表面の中心線平均粗さR_aが0.002～0.01μmでありかつ表面には山脈状の凹凸がない薄膜を形成し、該薄膜を形成しないポリエステルフィルム表面を金属薄膜形成面とする磁気記録媒体用ベースフィルムによつて達成される。

本発明においてポリエステルとは、芳香族二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とから合成される線状飽和ポリエステルである。かかるポリエステルの具体例として、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキレート等が例示でき、これらの共重合体または

特開昭62-259227 (3)

これらと小割合の他樹脂とのブレンド物などとも含まれる。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、下記特性(1)~(4)を満足するフィルムである。

- (1) 縦方向のヤング率 600 kg/cm^2 以上
- (2) 横方向のヤング率 550 kg/cm^2 以下
- (3) 横方向の 150°C での熱収縮率 $1 \sim 5\%$
- (4) 表面の中心線平均粗さ (R_a) $0.001 \sim 0.003 \mu$

- (5) 突起高さ(個)が $0.27 \sim 0.54 \mu$ の突起の数 0.2 個/ cm^2 以下

この二軸配向ポリエステルフィルムは、ポリエステルを溶融押出し急冷して未延伸フィルムとし、次いで該未延伸フィルムを逐次二軸延伸する方法をベースにして作ることができる。例えば、上記特性(1)~(4)を満足する二軸配向ポリエチレンテレフタレートフィルムは、滑剤を含有するポリエチレンテレフタレートをダイから溶融押出し、キャスタングドラム上で急冷して

つて調節できる。この滑剤としては平均粒径が $20 \sim 100 \text{ nm}$ 、特に $30 \sim 80 \text{ nm}$ の酸化ケイ素が好ましく挙げられ、該酸化ケイ素は $0.005 \sim 0.1$ 重量%、特に $0.008 \sim 0.05$ 重量%の割合でポリエステル中に分散含有させるのが好ましい。滑剤は粗大粒子例えば凝集粒子を含まないことが好ましく、例えば酸化ケイ素をポリエステル製造過程で添加する場合、該酸化ケイ素は一旦水分散ゾルとした後水をグリコール(例えばエチレングリコール)で置換してグリコール分散液としてから用いるのが好ましい。酸化ケイ素を直接グリコールに分散させたものは添加時に凝集が生じ、フィルム表面に粗大突起を形成するようになるので好ましくない。滑剤特に酸化ケイ素の平均粒径が 20 nm 未満ではフィルム表面が完全に平坦になつてしまい、走行耐久性が悪くなり、一方 100 nm を超えるとフィルム表面の突起が大きくなり、電磁変換特性としての出力低下が大きく、好ましくない。また滑剤の含有量が少なすぎるとフィルム

未延伸フィルムとし、次いで該未延伸フィルムを二軸方向に逐次延伸し熱処理して作るが、その際フィルムが上記特性を有するように製膜条件を縦方向延伸倍率 $3.5 \sim 4.5$ 倍、横方向延伸倍率 $3.0 \sim 3.8$ 倍、延伸温度夫々 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 、熱固定温度 $150 \sim 240^\circ\text{C}$ の範囲から選択する。また、横方向の熱収縮率は横方向に弛緩させるか、緊張させるかして所望の値とすることができる。

二軸配向ポリエステルフィルムは $4 \sim 15 \mu$ 、更には $5 \sim 13 \mu$ の厚みのものが好ましい。更に縦方向のヤング率は 650 kg/cm^2 以上が好ましく、横方向のヤング率は 500 kg/cm^2 以下が好ましく、横方向の 150°C での熱収縮率は $2 \sim 4\%$ が好ましく、表面の中心線平均粗さ R_a は $0.0015 \sim 0.0025 \mu$ が好ましく、また表面における突起高さ(個)が $0.27 \sim 0.54 \mu$ の突起の数は 0 個/ cm^2 が好ましい。

上記表面の中心線平均粗さ R_a や突起の数は通常ポリエステル中に分散含有させる滑剤によ

表面が平坦になりすぎ、一方多すぎるとフィルム表面の突起が高くなりすぎ、好ましくない。

本発明においては上記特性を満足する二軸配向ポリエステルフィルムの片面に、ポリウレタン、アクリル樹脂、低分子量ポリオレフィンワックス及び平均粒径が 0.15μ 以下の粗面化物質を主成分とする組成物からなり、表面の中心線平均粗さ R_a が $0.002 \sim 0.01 \mu$ であり、かつ図-1のような山脈状の凹凸がなく、図-2のような微小凹凸の表面状態にある薄膜を形成する。

このポリエステルフィルム表面上に薄膜を形成する液は水性液が好ましく、該液中のポリウレタンは水性ポリウレタンが好ましく、これはカルボン酸塩基、スルホン酸塩基または硫酸半エステル塩基によつて水への親和性が高められたポリウレタンであり、通常かかる水親和性付与基はポリウレタン合成時ないし合成後に導入される。

カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、硫酸半エ

特開昭62-259227(4)

スアル塩基等の塩基の量は0.5～1.5重量多が好ましい。塩基の割合が少なすぎるとポリウレタンの水親和性が不足して塗布液の調製が難しくなり、また多すぎるとポリウレタン本来の特性が損われるので、好ましくない。かかる水性ポリウレタンは、所望により分散剤を用いて、安定な水分散液を形成するものないし水溶液を形成するものである。

ポリウレタンの合成に用いるポリヒドロキシ化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、アトラメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリテトラメチレンアジペート、ポリテトラメチレンセバケート、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスツール、

例えばアミノメタンスルホン酸、2-アミノエタンスルホン酸、2-アミノ-5-メチルペンゼン-2-スルホン酸、 β -ヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウム、脂肪族ジ第1級アミン化合物のプロパンサルトン、ブタンサルトン付加生成物等が挙げられ、好ましくは脂肪族ジ第1級アミン化合物のプロパンサルトン付加物があげられる。更に、アミノ基または水酸基と硫酸半エステル基を含有する化合物としては、例えばアミノエタノール硫酸、エチレンジアミンエタノール硫酸、アミノブタノール硫酸、ヒドロキシエタノール硫酸、 γ -ヒドロキシプロパノール硫酸、 α -ヒドロキシブタノール硫酸等があげられる。

これら化合物を用いてのポリウレタンの合成は、従来から良く知られている方法で合成することができる。

本発明における薄膜形成成分のアクリル樹脂としては、メチルメタクリレート成分が40～80モル多であり、これと共重合可能な他の

グリセリン等を挙げることができる。ポリインシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールエタンの付加物等を挙げることができる。カルボン酸含有ポリオールとしては、例えばジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、トリメリツト酸ビス(エチレングリコール)エステル等を挙げることができる。アミノ基含有カルボン酸としては、例えば β -アミノプロピオン酸、 γ -アミノ酪酸、 p -アミノ安息香酸等を挙げることができる。水酸基含有カルボン酸としては、例えば3-ヒドロキシプロピオン酸、 γ -ヒドロキシ酪酸、 p -(2-ヒドロキシエチル)安息香酸、リンゴ酸等を挙げることができる。アミノ基または水酸基とスルホン基を有する化合物としては、

エチルモノマー成分を20～60多有する水性アクリル樹脂であることが好ましい。アクリル樹脂中のメチルメタクリレート成分が40モル多未満では、塗膜の強度低下、軟質化傾向を示し、耐ブロンキングの悪化によるハンドリング性の低下等が生じ、好ましくない。一方、メチルメタクリレート成分が80モル多を超えると、塗膜の硬質化傾向を示し、塗膜が脆くなり、基材との密着性が低下したり、造膜性が劣る等を生じ、好ましくない。

上記メチルメタクリレートと共重合化能な他のビニルモノマーとしては、例えば、アルキルアクリレート(アルキル基としてはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ペンジル基、フェニルエチル基等)；アルキルメタクリレート(アルキル基としては上記アルキルアクリレートのメチル基を除くアルキル基等)；2-ヒドロキシエチルアクリレ

特開昭62-259227(5)

ート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ含有モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド等のアミド基含有モノマー；N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアミノ基含有モノマー；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有モノマー；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸およびそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）等のスルホン酸基またはその塩を含有するモノマー；クロトン酸、イタコン酸、アクリル酸、

マレイン酸、フマル酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）等のカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物を含有するモノマー；その他、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルトリスアルコキシシラン、アルキルマレイン酸モノエステル、アルキルフマル酸モノエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルキルイタコン酸モノエステル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、塩化ビニル等が挙げられる。

メチルメタクリレートと共重合される上述のモノマーは1種若しくは2種以上の組合せで自由に選択されるが、アクリル樹脂への親水性付与、水性液の分散安定性、ポリエステルフィルムとの密着性等の点から、水酸基、アミド基やカルボキシル基またはその塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等）等の官能基を

有するものが好ましい。また、塗膜の耐熱性、強度、耐水性等の改善には、熱硬化タイプが好適であり、例えば、エポキシ基含有モノマーとアミノ基、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基またはN-メチロール基を含有するモノマーとの組合せ；N-メチロールまたはN-メチロールエーテル基を含有するモノマーとカルボキシル基またはアミノ基を含有するモノマーとの組合せ等、また、カルボン酸塩基やメチロール基のように単独でも熱硬化性を有するモノマーを例示できる。これらの反応性基の1種または2種以上の組合せは1種のアクリル樹脂または2種以上のアクリル樹脂に任意に導入することができ、要すれば、加熱時互に反応し得る基を有するアクリル樹脂の組合せにすれば良い。また、低分子量物質（例えば、アルキル化メラミン等）でアクリル樹脂中の反応性基と加熱時互に反応し得る基を有するものを1種以上添加することもある。

アクリル樹脂の水性液の製造法は公知の任意

の方法で実施できる。その際、必要に応じて、分子量調整剤（^{カチオン}メルカプタン類）や分散補助剤（^{カチオン}ポリビニルアルコール、ヒドロキシメチルセルロース等の高分子保護コロイド類）等を添加しても良い。

その他、低分子量界面活性剤、高分子量界面活性剤、反応性界面活性剤等の応用、界面活性剤を含有しない、所謂ソープフリー重合による製造法も採用し得る。

本発明における薄膜形成成分の低分子量ポリオレフィンワックスとは、高分子量ポリオレフィン樹脂に類似の物理的・化学的性質を有しながら、溶解粘度が極端に低く、且つワックス類例えばパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、モンタンワックス等と比べて融点が高い特徴を有するものである。特に低分子量ポリプロピレンは150℃という高い融点を持っている。

これらポリオレフィンワックスの水性化は、例えば溶解ポリオレフィンと乳化剤（界面活性

特開昭62-259227 (6)

劑等)入り熱水とを混合してO/W型エマルジョン等公知の製造方法によつて可能であり、また、酸化して分子中にカルボキシル基を含有させたポリオレフィンでは水での乳化が更に容易となる。これら低分子量ポリオレフィンのなかでもポリエチレンワックスが好ましく、就中平均分子量1,000~10,000、密度0.91~0.97(g/cm³)、ブルックフィールド粘度計での溶液粘度(140℃, cps)が約20~約700の範囲にあるポリエチレンワックスが好ましい。更には、分子量2,000~4,000の範囲のものが水性化し易く、ポリエチレンワックスとしての滑性等の特性を満足し、好ましい。尚、高分子量ポリエチレン(分子量20,000)では約5,000万cpsと溶液粘度が極端に高くなるため、水性化が極めて困難となる。

本発明において、上記ポリウレタン及びアクリル系樹脂及び低分子量ポリオレフィンワックスの水性液(水溶液または分散液若しくは乳化液)と混合させる粗面化物質としては、ポリス

チレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート共重合体、ポリアトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド若しくはポリアクリロニトリル、ベンゾグアナミン樹脂等の如き有機質微粉末、またはシリカ、アルミナ、二酸化チタン、カオリン、タルク、グラファイト、炭酸カルシウム、長石、二酸化モリブデン、カーボンブラックもしくは硫酸バリウム等の如き無機質微粉末等が挙げられ、これらは乳化剤等を用いて水性分散液としたものであつてもよく、また、微粉末状でポリウレタン水性液、アクリル樹脂水性液、低分子量ポリオレフィンワックス水性液に添加できるものであつてもよい。この粗面化物質は平均粒径0.15μ以下微粒子であり、好ましくは0.01~0.1μである。また、これらの水不溶性の固体物質は水分散液中で沈降するのを避けるため、比重が3を超えない超微粒子であることが好ましい。平均粒径が0.15μより大きくなると薄膜表面が粗れすぎて好ましくない。

粗面化物質は薄膜自体の微小突起の均一形成を促進する効果と微粉末自体による薄膜の補強効果とを奏し、更にはアクリル樹脂、低分子量ポリオレフィンワックスの薄膜への耐ブロッキング性、摩擦力の低減性等の寄与効果並びに両者の相乗効果による薄膜への耐スクラッチ性寄与効果とあいまつて、ポリエステルフィルムに優れた易滑性効果を賦与する。

薄膜の主成分たるポリウレタン(A)、アクリル樹脂(B)、低分子量ポリオレフィンワックス(C)及び粗面化物質(D)の混合割合は、通常、[(A)+(B)+(C)]/D=98/2~40/60、[(A)+(B)]/C=98/2~40/60、且つ(A)/B=90/10~10/90(固型分換算：重量%)の範囲であることが好ましく、更には、[(A)+(B)+(C)]/D=95/5~60/40、[(A)+(B)]/C=95/5~60/40、(A)/B=80/20~20/80(重量比)の範囲にあるのが好ましい。アクリル樹脂、低分子量ポリオレフィンワックスの混合割合が少なすぎると、

摩擦力が上昇してハンドリング性を悪化させ、一方多すぎると薄膜とポリエステルフィルムとの密着性を低下させたり、薄膜の脆化を招いたりして、フィルムの易滑性が低減してくる。また、粗面化物質の混合割合が少なすぎると、添加される粗面化物質の、薄膜中での微細突起形成物質としての突起均一形成効果の減少、微粉末自体としての薄膜への補強効果の減少により、フィルムの易滑性が低減し、一方この割合が多すぎると、粗面化物質の比率が高くなり、薄膜とポリエステルフィルムとの密着性が低下したり、薄膜が脆くなるなどにより、微小突起が使用時にフィルムに負荷される程度の摩擦力で破壊され、薄膜が摩滅することから、易滑化効果の持続性が損われる。

ポリウレタン、アクリル樹脂及び低分子量ポリオレフィンワックス(C)と粗面化物質(D)との混合は、それぞれを水分散液の状態としてから行なつてもよく、(A)、(B)若しくは(C)、または(A)、(B)、(C)全体の水分散液の中に粉末状粗面化物質

特開昭62-259227(7)

を、要すれば乳化剤を添加し、撹拌分散してもよい。

本発明におけるポリエステルフィルム上の薄膜は、上述の塗液を配向結晶化の過程が完了する前のポリエステルフィルムの表面に塗布する手段で形成するのが好ましい。その際塗膜を円滑に塗設できるようにするために予備処理としてフィルム表面にコロナ放電処理を施すか、または薄膜形成組成物とともにこれと化学的に不活性な界面活性剤を併用することが好ましい。

界面活性剤は塗液の表面張力を40 dyne/cm以下に降下できるようなポリエステルフィルムへの濡れを促進するものであり、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル、ポリオキシエチレン-脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸金属石鹸、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン硫酸塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン型、ノニオン型界面活性剤等を挙げることができる。更に、本発明の効果を消失させない

方法、ロールブラフシユ法、スプレーコート^法、エアナイフコート^法、含浸法およびカーテンコート法などを単独または組み合わせて適用するとよい。

上記塗液は、好ましくは単一軸延伸が施された直後のフィルムに塗布され、次いでフィルムは横延伸および熱固定のためのテンターに導かれるのが好ましい。塗布物は未固化の塗膜の状態でフィルムの延伸に伴ってその面積が拡大されかつ加熱されて水を揮発し、二軸延伸されたフィルム表面に強固に固着される。

本発明における上記塗液は基材の延伸工程および熱処理工程によつて、上述の如く、多数の微小突起を有する固体塗膜に変換される。この加熱は、好ましくは約100〜約240℃の温度で約1〜約20秒間行われる。

かくしてポリエステルフィルムの片面に形成される薄膜は、表面の中心線平均粗さが0.002〜0.01μでありかつ表面には山脈状の凹凸がなく(図-1参照)、均一な微小凹凸のあるも

い範囲において、例えば帯電防止剤、紫外線吸収剤、潤滑剤等の他の添加剤を混合することができる。

ここで、上記結晶配向が完了する前のポリエステルフィルムとしては、未延伸フィルム、一軸方向に延伸された状態のフィルム、二軸方向に延伸されているが少なくともいずれか一方の延伸配向が所定の配向度になつていないフィルム等が挙げられる。

塗液の固形分濃度は、通常30重量%以下であり、15重量%以下が好ましい。粘度は100 cps以下、好ましくは20 cps以下が適当である。塗布量は走行しているフィルム1㎡当り約0.5〜2.0g、更には1〜10gが好ましい。換言すれば、最終的に得られる二軸延伸フィルムにおいて、フィルムの一表面に1㎡当り約0.001〜1g、更には約0.01〜0.3gの固形分が好ましい。

塗布方法としては、公知の任意の塗工法が適用できる。例えばロールコート法、グラビアコ

のである。

本発明によれば、フィルム表面が平坦であり、かつ走行性に優れた金属薄膜面を形成できる金属薄膜磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルムを提供でき、特に雑音が飛躍的に減少し、ノイズレベルが格段に優れ、かつ金属薄膜面の走行性に優れ、かつ、長時間記録の場合の走行耐久性に優れた金属薄膜磁気記録媒体の製造に有用な二軸配向ポリエステルフィルムを提供できる。

実施例

以下、実施例を掲げて本発明を更に説明する。なお、フィルムの物性は以下の方法で測定した。

1. 中心線平均粗さRa

JIS B0601に準じ、朝小坂研究所製の高精度表面粗さ計SE-3FATを使用して、針の半径2μm、測定荷重30mNで拡大倍率20万倍、カットオフ0.08mmの条件下にチャートをかかせ、フィルム表面粗さ曲線からその中心線方向に測定長さLの部分

特開昭62-259227 (8)

を抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦信率の方向をY軸として、粗さ曲線を $Y=f(x)$ で表わした時、次の式で与えられた値を μm 単位で表わす。

$$R_d = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

この測定は測定長を1.25mmとして4個測定し、平均値で表わす。

2. 表面突起数

フィルム表面に400~500Å乃至それ以下の厚みにアルミニウムを均一に真空蒸着し、反対の非蒸着面(フィルム面)にコロジオン貼付けし、乾燥して後、可視単色光多重干渉反射式顕微鏡(例えば、Carl Zeiss JENA社製)を用い100倍で任意の10ヶ所を撮り、各写真中の突起物の突起高さに対応する突起数を求め1mm当りに換算する。この時写真10枚の視野は1.55mmである。

3. 電磁変換特性(記録密度特性)

ラー4を調整し、30m走行させ四きもどし、再び走行をくり返す。この往復を1回とし、50回くり返し走行後のテープのエッジのダメージにより下記基準で評価する。
◎: テープのエッジは走行前とほとんど変わらないもの

○: テープのエッジはわずかに損傷を受けただけのもの

×: テープのエッジが大巾に損傷を受けたもの

4. ヤング率

フィルムを試料巾10mm、長さ150mmに切断し、チャック間100mmにして、引張速度10mm/分、チャート速度500mm/分にて、インストロンタイプの万能引張試験装置で引張る。得られた荷重-伸び曲線の立上り部の接線より、ヤング率を計算する。

5. 熱収縮率

160℃の熱風循環式炉(ギヤー老化試

10KBPI 記録再生時のS/N(dB)比及び10KBPI 記録再生時の出力に対する50KBPI 記録再生時の出力の低下率により、高密度記録特性、特にノイズレベルの大きさを評価する。

6. 長時間耐久性

市販のVHS方式のVTRを用いて録画再生を繰返し、100回繰返し走行後の再生画面より次の基準で評価する。

○: 走行順調で再生画面のゆらぎが全くない

×: 再生画面にゆらぎが生ずる

7. 繰返し走行時の耐久性

図-3に示す如く、25℃、相対湿度60%で金属薄膜テープの金属面と反対側の面を外径20mm径のφ27固定棒(表面粗さ0.3μ)に角度 $\theta = \frac{152}{180} \times \text{ラジアン}$ (152°)で接触させ毎秒25mm/sの速さで移動、摩擦させる。入口テンション T_1 が30φとなるようテンションコントロー

映機)にて30分間自由熱収縮させて下記式で算出する。

$$\text{熱収縮率} = \frac{\text{原長} - \text{収縮後長}}{\text{原長}} \times 100(\%)$$

原長としては300mmを採用する。

実施例1~3及び比較例1~3

ジメチルアセタレート100重量部及びエチレングリコール70重量部に触媒として酢酸亜鉛0.023重量部(0.020モル)とジメチルアセタレート)を加え、150~240℃で4時間メタノールを留去しつつエステル交換反応を行い、次いで安定剤(機化合物のグリコール溶液)をトリメチルホスフェート換算で0.014重量部添加し、次に、重縮合触媒として0.04重量部の三酸化アンチモンを添加し、さらに実施例1に記載した粒径および構成比を有する機化ケイ素を所定量添加して、1mmHg以下の高真空で4時間重縮合反応を行い、固有粘度(η: o-クロロフェノール溶液、25℃測定)0.65

特開昭62-259227(9)

のポリエチレンテレフタレートを得た。

これらポリエチレンテレフタレートを各々常法に従つて溶融押出し急冷して未延伸フィルムとし、次いで、縦方向に90℃で4.2倍、横方向に100℃で3.5倍逐次二軸延伸を行ない、更に205℃で30秒間熱固定を行ない、各々10μの二軸配向フィルムを作成した。

上記二軸延伸フィルムの製造において、縦延伸が終了した一軸延伸フィルムがアンダーに入る直前の位置で、このフィルムの片面上に、下記の塗布液をキスコート法にて均一に塗布した。このときの平均塗布量は上記一軸延伸フィルム1㎡当たり約4gウエイト量であつた(この量は、下記の二軸延伸フィルムでは1㎡当たり約0.02gに相当する)。次いで片面塗布を施した一軸延伸フィルムを熱固定し、二軸配向ポリエステルフィルムを製造した。得られたフィルムの特性を表-1に示す。

<塗布液調製>

カルボン酸アミン塩基を有するポリウレタン

水分散液〔東洋ポリマー特製：商品名メルシー585〕28重量部(非揮発成分として)、アクリル樹脂エマルジョン〔メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/アクリルアミド=49/43/8(モル比)〕28重量部、ポリエチレンワックスエマルジョン(融点約105℃)7重量部、コロイダルシリカ水分散液(平均粒径40~50nm)27重量部及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル〔日本油脂特製：商品名NS-208.5〕10重量部をイオン交換水で希釈溶解し、固形分濃度2重量%の塗布液を調製した。

更に、この二軸配向ポリエステルフィルムの塗布処理をしなかつた表面〔以下、表面(II)という〕に真空蒸着によりコパルト-ニッケル合金薄膜を1000Åの膜厚で形成した。続いて1/4"巾にフィルムの機械方向に切斷し、金属薄膜磁気記録テープとし、0.3mmのギャップ長のリングヘッドを用いて9.5cm/secのスピードで記録再生し、電磁変換特性(デジタルの記録密

度特性)を評価した。この結果を表-1に示す。

この結果から、本発明のフィルムをベースとした磁気記録媒体はS/Nが大きく、ノイズレベルが格段に優れており、かつ長時間の耐久性に優れることがわかる。

特開昭62-259227 (10)

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
添加粒子 SiO ₂ 平均粒径 (nm)		20	50	100	—	5	120
添加量 (wt%)		0.10	0.02	0.005	0	0.10	0.005
* フィルム (I)	中心静平均粗さ Ra(μ)	0.0010	0.0016	0.0025	0.0008	0.0008	0.0035
	突起高さ h(μ/m ²) (0.27<h≦0.54μ)	0	0	0.1	0	0.1	0.2
* フィルム (II)	中心静平均粗さ Ra(μ)	0.0036	0.0042	0.0045	0.0032	0.0035	0.0045
ヤング率 縦方向 (kg/mm ²)		650	650	650	650	645	650
横方向 (kg/mm ²)		510	510	515	515	510	515
横方向熱収縮率 (°C=30分間)		3.5	3.7	3.8	3.9	3.5	3.7
S/N (dB) 10KBPI		45	47	43	45	46	27
出力 (10KBPI) 出力 (50KBPI)		6	7	7	7	8	20
くり返し走行時の耐久性		○	○	○	×	×	○
長時間の耐久性		○	○	○	×	×	○

* 表面(I)はポリエステルフィルムの地肌であり、表面(II)は塗布処理したのちの薄膜表面である。

実施例 4～6 及び比較例 4～6

実施例 2 と同じポリマーを用い、未延伸フィルムを作成して各々、表 2 に記載の製膜条件によつて（ただし、表に記載されていないものは、実施例 2 と同一条件である。）厚さ 10 μm の二軸配向フィルムを作成し、フィルム片に実施例 2 と同じ組成の塗液を塗布した。

このポリエステルフィルムの塗布処理しなかつた表面（以下、表面(I)という）に真空蒸着によりコパルト—ニッケル合金薄膜を 1000 Å の膜厚で形成した。続いて 1/4"巾にフィルムの機械方向に切断し、金属薄膜磁気記録テープとし、0.3 μm のギャップ長のリングヘッドを用いて 9.5 cm/sec のスピードで記録再生し、電磁変換特性（デジタルの記録密度特性）を評価した。この結果を表 2 に示す。

この結果から、本発明のフィルムをベースとした磁気記録媒体は、繰返し走行時の耐久性に優れ、S/N が大きく、ノイズレベルが格段に優れていることがわかる。

特開昭62-259227 (11)

表 - 2

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 4	比較例 5	比較例 6
製膜 条件	縦延伸倍率	4.2	4.5	5.0	3.6	3.6	3.6
	横延伸倍率	3.5	3.5	3.4	3.8	3.7	3.9
	熱固定温度 (℃)	215	215	215	225	215	215
ヤング率 縦方向 ($E_y/\text{kg}/\text{cm}^2$)		650	750	820	550	570	560
横方向 ($E_x/\text{kg}/\text{cm}^2$)		510	470	450	570	560	620
横方向熱収縮率例 150℃-30分間		3.2	3.5	3.9	3.8	3.9	3.7
フィルム 面(I)	中心線平均粗さ $R_a(\mu)$	0.0016	0.0017	0.0016	0.0015	0.0017	0.0017
	突起高さ $b(\mu)$ ($0.27 < b \leq 0.54 \mu$)	0	0	0	0.1	0	0.1
フィルム 面(II)	中心線平均粗さ $R_a(\mu)$	0.0042	0.0043	0.0041	0.0045	0.0043	0.0047
S/N (dB) 10KBPI		46	48	47	45	47	49
出力 (10KBPI) 出力 (50KBPI)		6	7	5	7	8	6
くり返し走行時の耐久性		◎	◎	◎	×	×	×
長時間の耐久性		○	○	○	○	○	○

* 表面(I), 表面(II)は裏-1のときと同じ。

4. 図面の簡単な説明

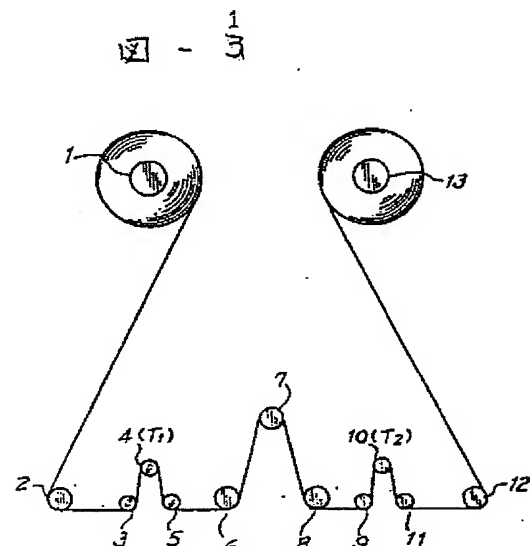
図-1、図-2はフィルムの表面状態を示す
透分干涉顕微鏡写真である。

図-3は繰り返し走行時の耐久性を評価する
のに用いた装置の説明図である。

1: 送り出し側ロール 13: 巻き取り側ロ
ール 4: 入口テンションコントローラ
ー 10: 出口テンションコントローラ 7: 固
定棒 2, 6, 8, 12: フリーロール

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田 純 博

図面の浄書(内容に変更なし)



特開昭62-259227 (12)

手続補正書 (方式)

昭和61年 8月 20日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願昭 61 - 102187 号

2. 発明の名称

磁気記録媒体用ベースフィルム

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地
(300) 帝人株式会社
代表者 岡本 佐四郎

4. 代理人

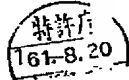
東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)
帝人株式会社内
(7726) 弁理士 前田 純博
連絡先 (506) 4481

5. 補正命令の日付 昭和61年7月29日

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」及び「特許請求の範囲」の欄
並びに図面

7. 補正の内容



- (1) 明細書第10頁第9～10行に「図-1のよ
うな……図-2のような」とあるを「山脈状の
凹凸がなく、」に訂正する。
- (2) 同第25頁第20行に「(図-1参照)」と
あるを削除する。
- (3) 同第28頁下から7行に「図-3」とあるを
「図-1」に訂正する。
- (4) 同第37頁第2～3行の全文を削除する。
- (5) 同第37頁第4行に「図-3」とあるを「図
-1」に訂正する。
- (6) 図面の図-1及び図-2を削除する。
- (7) 図面の図-3を、別紙の通り、図-1とし符
号3を1とする。

以 上